Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 4, Oct- Nov 2017, p. 611-626

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 13، شماره 4، مهر - آبان 1396، ص. 626-611

ارزیابی خصوصیات کاربردی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته حاوی مونت‌موریلونیت و تیتانیوم‌دی‌اکسید

سیّد امیر اولیایی[1 و 2]- بابک قنبرزاده[3*]- علی‌اکبر مؤیدی[4]- پریسا پورثانی[2]- سیده فاطمه موسوی بایگی[2]- محمّدرضا بخش‌امین[5]

تاریخ دریافت: 1394/09/19
تاریخ پذیرش: 1395/02/04

چکیده

در این پژوهش برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های بر پایه نشاسته سیب‌زمینی نرم‌شده (PS) از نانوذرات سدیم مونت‌موریلونیت (MMT) در دو غلظت 3 و 5 درصد و تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) در سه سطح 0/5، 1 و 2 درصد (وزنی/ وزنی نشاسته) به‌صورت توأم استفاده شد و ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون پراش پرتو X، تغییر نحوه پخش لایه‌های MMT از ورقه‌ای کامل در فیلم دوجزئی 5MMT-PS به ورقه‌ای بین‌لایه‌ای در فیلم‌های سه‌جزئی $PS-5MMT-TiO_2$ را تأیید نمود. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد که افزایش غلظت TiO_2 در فیلم‌های PS-3%MMT باعث کاهش کشش‌پذیری و افزایش استحکام کششی شده است، اما در فیلم‌های PS-5%MMT، هر دو ویژگی مکانیکی فیلم کاهش یافته است. با افزودن MMT و TiO_2 مقدار انحلال‌پذیری در آب و جذب رطوبت به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. همچنین نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش معنی‌داری را از $5/84\times10^{-7}$ g/m.h.Pa در فیلم دوجزئی PS-3%MMT به $3/04\times10^{-7}$ g/m.h.Pa در فیلم سه‌جزئی $PS-3MMT-2TiO_2$ نشان داد. نتایج آزمون زاویه تماس قطره آب، یافته‌های آزمون‌های جذب رطوبت، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب را تأیید نمود و نشان داد که افزودن TiO_2 سبب افزایش آبگریزی سطحی فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی نانورس شده است به‌طوری‌که با افزودن 2 درصد تیتانیوم‌دی‌اکسید به فیلم PS-3%MMT و PS-5%MMT زاویه تماس قطره آب پس از 60 ثانیه به ترتیب 4 و 15 درجه افزایش یافت. نتایج این تحقیق حاکی از آن بود که خواص عملکردی فیلم های نشاسته را می توان با افزودن توأم نانوذرات MMT و TiO_2 بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: بسته‌بندی، آبگریزی، حلالیت، ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری.

مقدمه

پیشرفت چشمگیر صنایع پتروشیمی و فنّاوری‌های مربوط به تولید پلیمرهای سنتزی، موجب کاربرد گستردهٔ مواد پلاستیکی در بسته‌بندی شده است به‌طوری که بیش از 42 درصد از کل مواد پلاستیکی جهان در بخش بسته‌بندی استفاده شده و بسته‌بندی مواد غذایی با به‌کارگیری حدود 47 درصد از مواد پلاستیکی صنعت بسته‌بندی، بزرگ‌ترین بازار مصرف مواد پلاستیکی است. بسته‌بندی‌های پلاستیکی ویژگی‌های مطلوب موردنظر در بسته‌بندی مواد غذایی مانند خواص مکانیکی مناسب و نفوذپذیری کم در مقابل رطوبت را دارا می‌باشند (Rhim, 2007). از طرفی تجزیه مواد پلاستیکی سنتزی در طبیعت فرآیندی بسیار کند است که درنتیجه سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌شود (Shan *et al.*, 2009). از دیگر معایب این بسته‌بندی‌ها، مهاجرت برخی از ترکیبات مورد استفاده در فرمولاسیون آنها به درون ماده غذایی می‌باشد که سبب ایجاد طعم بد، افت ایمنی بهداشتی و صدمه به سلامت مصرف‌کنندگان می‌شود (Vergnaud, 1998)، بنابراین در سال‌های اخیر یافتن جایگزین‌های مناسب زیست‌تخریب‌پذیر برای پلاستیک‌های سنتزی، توجه پژوهشگران را به‌خود معطوف نموده

1- پژوهشگر، بخش تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد.
2- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
3- استاد، گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.
4- استادیار، بخش تحقیقات اصلاح و تهیه نهال و بذر، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد
5- مدیر کنترل کیفیت، شرکت کشت و صنعت تماته، کارخانه رب خوشاب خراسان.
(* - نویسنده مسئول Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v1395i0.52110

است. فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از منابع کشاورزی تجدیدپذیر، انتخاب مناسبی برای این امر هستند (Ghanbarzadeh *et al.*, 2014). از دیگر مزایای استفاده از این منابع، می‌توان به کاهش ضایعات کشاورزی و ایجاد کاربردی جدید برای پسماندهای کشاورزی اشاره نمود که از دفن مواد قابل بازیافت و قابل کمپوست ممانعت می‌کند. نشاسته یکی از مهم‌ترین زیست‌پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی‌های زیستی است. علیرغم خواص مناسب نشاسته در تولید فیلم، خواص مکانیکی و بازدارندگی نسبت به بخار آب نسبتاً ضعیف این فیلم‌ها باعث عدم امکان استفاده از این ترکیبات در مقیاس صنعتی شده است. در رطوبت‌های نسبی پائین و متوسط، فیلم‌های نشاسته‌ای ویژگی‌های مکانیکی خوبی دارند و همچنین بازدارندهٔ مناسبی در مقابل نفوذ اکسیژن، دی‌اکسیدکربن و مواد معطر می‌باشند؛ اما به‌دلیل داشتن ماهیت آب‌دوست، بازدارندگی آنها نسبت به بخار آب ضعیف است (Ghanbarzadeh *et al.*, 2014). بنابراین، توسعه دانش و فناوری‌های مربوط به پلاستیک‌های زیستی و بهبود خواص آنها جهت دستیابی به استانداردهای مواد بسته‌بندی سنتزی، ضروری به‌نظر می‌رسد. مهم‌ترین خواص مورد نظر شامل خواص مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخارآب و گازها (اکسیژن و دی‌اکسیدکربن) می‌باشد.

تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری حاوی پرکننده‌های دارای ابعاد نانومتری، یکی از جدیدترین روش‌های بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که استفاده از نانو پرکننده‌ها، موجب بهبود ویژگی‌هایی مانند بازدارندگی در مقابل گازها، مقاومت حرارتی، سختی و چقرمگی[1] شده است (Ghanbarzadeh et al., 2015). متداول‌ترین سیلیکات لایه‌ای مورد استفاده در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست‌پلیمری، مونت‌موریلونیت می‌باشد. مونت‌موریلونیت[2] (MMT) نانوماده‌ای زیست‌سازگار، دارای قیمت پایین و فرآیندپذیر است. با توجه به اندازهٔ ضخامت (1 نانومتر) و طول (20 نانومتر تا چندین میکرومتر)؛ مولکول مونت‌موریلونیت دارای نسبت منظر[3] 1000-50 و سطح مخصوص 800 m^2/g می‌باشد و به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی آب‌دوست، تمایل زیادی به ترکیب با نشاسته دارد. مطالعات متعددی دربارهٔ اثر افزودن نانولایه‌های مونت‌موریلونیت بر خواص بازدارندگی و مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای انجام شده است (Almasi et al., 2010 ؛ نوشیروانی و همکاران، 1390). Maksimov و همکاران (2009) اثر غلظت‌های مختلف مونت‌موریلونیت بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب و خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته را بررسی کردند. آنها دریافتند که با افزایش میزان مونت‌موریلونیت، میزان استحکام کششی و مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها به‌ترتیب 1/9 و 2/6 برابر افزایش و کرنش تا نقطهٔ شکست به میزان 43 درصد کاهش یافت. همچنین با افزودن نانورس به ماتریس نشاسته خواص بازدارندگی فیلم نسبت به جذب و عبور مولکول‌های آب افزایش یافت.

بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های زیست‌پلیمری توسط نانوذرات فلزی از جمله تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) در سال‌های اخیر، مورد توجه قرار گرفته است (Li et al., 2011; Zhou et al., 2009; Zolfi et al., 2014). نانوذرات TiO_2 غیرسمّی و دارای فعالیت ضدمیکروبی علیه انواع میکروارگانیسم‌ها هستند و در صنعت مواد غذایی به‌عنوان یک افزودنی در نظر گرفته می‌شوند. کاربرد TiO_2 در مواد غذایی و سطوح در تماس مستقیم با آن توسط سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، اتحادیه اروپا و استاندارد کدکس تأیید شده است (Li et al., 2011). روی سطح نانوذرهٔ TiO_2 گروه‌های دارای بار مثبت وجود دارد، بنابراین این نانوذره ماهیت قطبی دارد و با بیوپلیمرهای طبیعی مانند نشاسته سازگار است. زلفی و همکاران (2014) نیز گزارش نمودند که با افزودن 5-1 درصد وزنی TiO_2 به فیلم زیست‌پلیمری کفیران-ایزوله پروتئین آب پنیر میزان رطوبت، جذب رطوبت، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. آنها مشاهده نمودند که با افزایش غلظت نانوذرات مقاومت به کشش و مدول یانگ کاهش و افزایش طول تا نقطه شکست افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی توسط Li و همکاران (2011) و Zhou و همکاران (2009) درباره اثر نانوذرات TiO_2 بر خواص فیلم پروتئین آب پنیر گزارش شده است.

اگرچه تأثیر هر یک از این نانومواد (مونت‌موریلونیت و TiO_2) به‌تنهایی بر خواص ساختاری، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، اما تاکنون گزارش چاپ شده‌ای دربارهٔ استفاده هم‌زمان آنها به‌عنوان پرکننده در یک فیلم زیست‌پلیمری و به‌ویژه نشاسته ارائه نشده است.

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته حاوی مخلوط مونت‌موریلونیت و نانوذرات TiO_2 تهیه و تأثیر نوع و درصد نانوذرات بر خصوصیات کاربردی مانند بازدارندگی نسبت به بخار آب، آب‌دوستی سطحی، ویژگی‌های مکانیکی و نحوه پراکنش نانوذرات در فیلم‌های تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که پیشتر اثر مخلوط نانوذرات مونت‌موریلونیت و TiO_2 بر خواص نوری (رنگ، کدورت و عبور پرتوهای فرابنفش)، حرارتی (دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب)، مورفولوژی و توپوگرافی سطح فیلم‌ها و پیوندهای شیمیایی بین نانوذرات و نشاسته مورد مطالعه قرار گرفته است (اولیایی و همکاران، 1395).

1 Toughness

2 Montmorillonite

3 Aspect ratio

مواد و روش‌ها

نشاسته سیب‌زمینی دارای رطوبت 12 درصد، گرانروی 410 cP و وزن مولکولی 106 Da از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان تهیه شد. سدیم‌مونت‌موریلونیت ($Closite\ Na^+$) یا مونت‌موریلونیت اصلاح نشده از شرکت Nanocore (Arlington Heights, IL) خریداری گردید. نانوذرات TiO_2 (دگوسا P25) دارای متوسط اندازه نانوذرات 21nm و مساحت سطح واکنش $50\pm15\ m^2/gr$ حاوی 80 درصد فرم بلوری آناتاز و 20 درصد فرم روتایل، از شرکت Evonik Degussa GmbH تهیه شد. گلیسرول، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم شرکت Merk آلمان مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه فیلم زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته

ابتدا به‌طور جداگانه سوسپانسیون‌های اولیه 1 درصد نانورس و 1 درصد TiO_2 در آب به روش وزنی/ حجمی تهیه شدند. سپس سوسپانسیون‌ها توسط همزن مغناطیسی با سرعت 800 rpm به مدت 6 ساعت همزده شدند و 60 دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار گرفتند. 4 گرم نشاسته به 80 ml آب مقطر افزوده شده و به مدت 15 دقیقه در حمام آبی دارای دمای 80 °C همراه با همزدن حرارت داده شد. به ژل تشکیل‌شده مقدار مناسبی از سوسپانسیون مادر نانورس (درصدهای مختلف 3 و 5 درصد وزنی/ وزنی نشاسته) و سوسپانسیون مادر TiO_2 (0/5، 1 و 2 درصد وزنی/ وزنی نشاسته) و آب مقطر به‌صورت قطره‌قطره و همراه با همزدن اضافه گردید. از پمپ خلأ جهت خروج حباب‌های هوا استفاده شد. 2 ml گلیسرول (50 درصد وزن نشاسته) به‌عنوان نرم‌کننده به ژل اضافه و به مدت 60 ثانیه با سرعت 500rpm توسط همزن مغناطیسی همزده شد. 23 گرم از ژل داخل پتری دیش پلی‌استایرنی با قطر 10 cm ریخته شد. پتری دیش‌ها به‌مدت 15 ساعت در آون 45 °C قرار گرفتند و سپس فیلم خشک شده به‌آرامی از سطح آنها جدا گردید.

ضخامت فیلم

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر Alton ساخت (چین) با دقت 0/01 mm تعیین شد. اندازه‌گیری در 5 نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین نتایج در آزمون‌های مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت.

آزمون پراش پرتو ایکس[1] (XRD)

آزمون پراش اشعه X با استفاده از دستگاه Siemens D5000 ساخت کشور آلمان انجام شد. ژنراتور تولید اشعه X در 40KV و mA 40 تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج 0/15406 nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده $2\theta=1\text{-}40^\circ$ برای نمونه‌های حاوی نانورس و $2\theta=1\text{-}70^\circ$ برای نمونه‌های حاوی TiO_2 جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم گردید. اندازهٔ گام‌ها $0/020^\circ$ و سرعت انجام آزمون، $1^\circ/min$ بود. پس از رسم منحنی‌ها و تشخیص پیک پراش، برای تعیین فاصله بین لایه‌ها از قانون براگ[2] استفاده شد:

$$2d\sin\theta = \lambda \qquad (1)$$

d: فاصله بین لایه‌های کریستالی (nm).

θ: از روی 2θ محاسبه می‌شود. 2θ نقطه‌ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می‌شود.

λ: طول موجی است که دستگاه در آن طول‌موج کار می‌کند (0/15406nm).

از رابطهٔ شرر[3] برای محاسبهٔ متوسط اندازهٔ دانه‌ها با استفاده از پهنای پیک پراش در نصف ارتفاع استفاده می‌شود:

$$D = k\lambda / \beta\cos\theta \qquad (2)$$

D: اندازهٔ بلورها برحسب nm.

k: ضریب شکل متوسط کریستال[4] که در مورد نانوذرات TiO_2 برابر با 0/9 در نظر گرفته می‌شود.

β: پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان

θ: زاویهٔ پراش بلندترین پیک برحسب درجه می‌باشد.

این رابطه زمانی قابل استفاده است که اندازه بلورها کمتر از 0/1 µm (1000 Å) باشد.

خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی[5](UTS) و کرنش تا نقطه شکست[6](SB) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwich/Roell مدل FR010(آلمان) و مطابق استاندارد ASTM D882-10 (2010) اندازه‌گیری شد. فیلم‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد و دمای 25 °C واجد شرایط شدند و توسط تیغه مخصوص سه نمونه دمبلی شکل با ابعاد 0/5 ×6 cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به‌ترتیب 50 mm و 5 mm/min تعیین و داده‌ها توسط کامپیوتر ثبت گردید. برای هر فیلم، میانگین نتایج مقادیر استحکام کششی نهایی و کرنش تا نقطه شکست گزارش شد.

1 X-Ray Diffraction

2 Bragg's law

3 Scherrer equation

4 Shape factor of average crystallite

5 Ultimate tensile strength

6 Strain at break

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

از روش ذکرشده در استاندارد ASTM E96-05 (2005) برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از فیلم‌ها استفاده شد. در درپوش ویال‌های مخصوصی با قطر 2 cm و ارتفاع 4/5 cm، منفذی به قطر 8 mm ایجاد شد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گرفت. 3 گرم سولفات کلسیم به‌منظور ایجاد رطوبت نسبی صفر در داخل ویال‌ها ریخته شد. قطعه‌ای از فیلم بریده و پس از واجد شرایط شدن به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55 درصد و دمای 25 °C در درپوش ویال قرار داده شد. ویال‌ها توزین شدند و درون ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف ظرف ایجاد شد. محلول سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C، رطوبت نسبی 97 درصد ایجاد می‌کند. ظرف درون انکوباتور 1± 25 °C قرار گرفت و به مدت 4 روز، هر چند ساعت یک‌بار، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. از روی افزایش وزن ویال‌ها، مقدار بخارآب انتقال یافته از فیلم‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبهٔ رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ویال به مساحت فیلم، آهنگ انتقال بخار آب[1](WVTR) به دست آمد. نفوذپذیری نسبت به بخار آب از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)}.X \qquad (3)$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در دمای 25 °C (3169 Pa).

R_1: رطوبت نسبی در دسیکاتور (97 درصد).

R_2: رطوبت نسبی در داخل ویال (صفر درصد).

جذب رطوبت[2]

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Kampeerapappun و همکاران (2004) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم با ابعاد 20×20 mm تهیه شد و در آون 50°C به مدت 24 ساعت قرار گرفتند. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به ظرف حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم دارای RH= 97% و دمای 25-20 °C منتقل شدند. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\% MU = (W_1-W_0) \times 100 / W_0 \qquad (4)$$

W_0: وزن اولیه نمونه

W_0: وزن نمونه پس از زمان t در RH=%97

این آزمون در مورد هرکدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

حلالیت در آب[3]

حلالیت در آب عبارت است از درصد مادهٔ خشک فیلم که پس از 24 ساعت غوطوری در آب مقطر، به حالت محلول در می‌آید (Gontard *et al.*, 1994). نمونه‌های فیلم با ابعاد 40mm ×20 بریده شد و برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به‌مدت 24 ساعت در آون دارای دمای 105 °C قرار داده شد. هر قطعه از نمونه در داخل ظروف دربدار حاوی 50ml آب مقطر غوطه‌ور شد. ظروف در حالی‌که به‌صورت مقطعی همزده می‌شدند،به‌مدت 24 ساعت در دمای 23 °C قرار گرفتند. فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به مدت 24 ساعت در آون 105 °C قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل مادهٔ محلول از رابطه زیر محاسبه گردید:

(5) 100 × [وزن خشک اولیه/(وزن خشک نهایی - وزن خشک اولیه)] =WS %

آبگریزی سطحی

برای تعیین آبگریزی سطحی فیلم‌ها، زاویه تماس قطره آب به روش سیسیل[4] اندازه‌گیری شد. با استفاده از سرنگ همیلتون، 10 µl آب مقطر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. توسط دوربین Canon MV50 دارای زوم 6 برابر، از قطره آب قرارگرفته در سطح فیلم در زمان اولیه (پس از 2 ثانیه) و پس از گذشت 60 ثانیه عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس آب با سطح فیلم‌ها از نرم‌افزار Adobe Acrobat 8 Professional استفاده شد. محاسبه زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم شده در راستای سطح فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد (ابولقاسمی فخری و همکاران، 1390). این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم‌افزار آماری SPSS 16 در سطح احتمال 5٪ (P<0/05) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

1 Water vapor transmission rate

2 Water Uptake

3 Water Solubility

4 Sessile

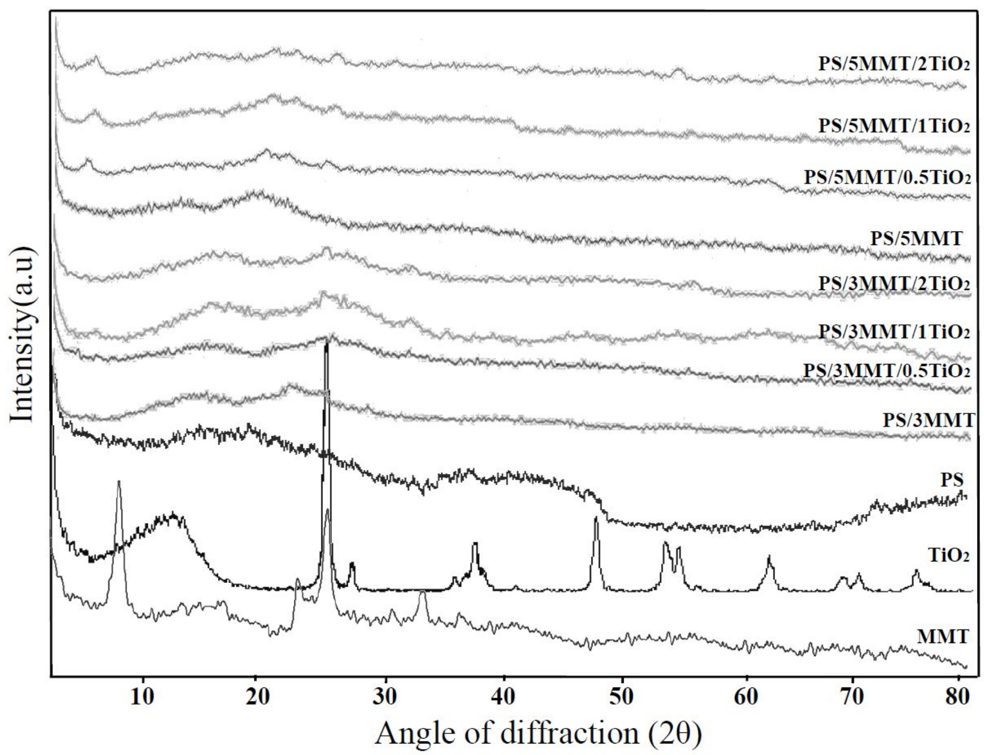
نتایج و بحث

بررسی ریزساختار فیلم‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD)

مطالعه نتایج پراش پرتو X، امکان شناخت نوع ساختارهای ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای ذرات نانورس، نحوه توزیع صفحات و میزان توده‌ای شدن نانوذرات TiO_2، اندازه بلورها و آنالیز چگونگی شرکت آنها در ساختار ماتریس نانوکامپوزیت‌های پلیمری را فراهم می‌کند. دو حالت متفاوت از اختلاط نانورس و پلیمر در فیلم نانوکامپوزیتی وجود دارد:

1- توزیع به‌صورت بین‌لایه‌ای (Intercalation)، که در این حالت زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌های نانورس نفوذ می‌کنند، اما لایه‌های نانورس آرایش طبیعی خود را حفظ کرده و فقط فاصله این صفحات از هم افزایش می‌یابد.

2- توزیع به‌صورت ورقه‌ای (Exfoliation)، که در این حالت لایه‌های نانورس کاملاً از هم جدا شده و در جهات مختلف در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند. مطالعات نشان داده است که خصوصیات فیزیکوشیمیایی و کاربردی نانوکامپوزیت‌ها، بستگی زیادی به‌نحوه توزیع نانورس در ماتریس پلیمر دارد. ساختار ورقه‌ای بهترین نوع اختلاط محسوب می‌شود، زیرا در این حالت، همگنی و یکنواختی سیستم بالا بوده و احتمال توده‌ای شدن نانولایه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، به‌دلیل افزایش احتمال ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین صفحات نانورس و زنجیرهای بیوپلیمر ویژگی مکانیکی فیلم‌ها تقویت می‌گردد. در ساختار ورقه‌ای تعداد لایه‌هایی که به‌عنوان مانع در مقابل نفوذ مولکول‌های گازی و بخار آب عمل می‌نمایند، افزایش یافته و به این ترتیب خصوصیت بازدارندگی فیلم‌ها نیز بهبود می‌یابد. منحنی پراش پرتو X پودر TiO_2 و MMT، فیلم نشاسته نرم‌شده و فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت دارای نانورس و سطوح مختلف TiO_2 در شکل 1 آورده شده است.



شکل 1- الگوی پراش پرتو ایکس TiO_2، MMT، PS و نشاسته حاوی سطوح مختلف MMT و TiO_2.

فیلم‌های نانوکامپوزیتی PS-3MMT حاوی سطوح مختلف TiO_2، دارای الگوی پراش پرتو X یکسان و مشابه با فیلم‌های PS و PS-3MMT و منحنی‌ها فاقد هرگونه پیک مشخصه مربوط به MMT می‌باشند. نانوذرات TiO_2 نیز بدون ایجاد توده در ماتریس زیست‌کامپوزیت نشاسته‌ای پخش شدند و با افزایش غلظت آنها، شدت پیک‌های مربوطه دچار تغییرات محسوسی نگردید. تخمین اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه شرر نشان داد که با افزایش غلظت TiO_2، اندازه نانوذرات بزرگ‌تر شده است و از 80 nm در

نانوکامپوزیت $PS\text{-}3MMT\text{-}0.5TiO_2$ به‌ترتیب بـه 118 و 170 nm در $PS\text{-}3MMT\text{-}1TiO_2$ و $PS\text{-}3MMT\text{-}2TiO_2$ افزایش یافته است؛ بنابراین، به‌نظر می‌رسد که صفحات نانورس به‌طور کامل و با ایجـاد ساختار ورقـه‌ای در مـاتریس پلیمـری توزیـع و زنجیرهـای نشاسـته نـرم‌شـده، نـانوذرات TiO_2 و لایـه‌هـای نـانورس بـه‌خـوبی در هـم پخش‌شده‌اند.

افزودن نانوذره TiO_2 به فیلم PS-5MMT موجب ظهور پیک در ناحیه $2\theta= 4\text{-}6°$ شده است. فیلم سه‌جزئی حاوی 0/5 درصـد TiO_2 دارای پیک پراش در زاویه $2\theta= 4/8°$ و فضای گالری 1/81 nm بود. با افزایش سطح نانوذرات TiO_2 به 1 و 2 درصد، علاوه بـر افـزایش شدت پیک مشخصهٔ مربوط به نانورس، زاویه پراش پرتو X و فضای گالری نیز تغییر نموده و به‌ترتیب به $2\theta= 5/5°$ افزایش و 1/60 nm کاهش یافته است. در این حالت، نفوذ زنجیرهای نشاسته بـه داخـل فضای گالری نانورس به‌طور کامل صـورت نگرفتـه اسـت، بنـابراین می‌توان احتمال داد که غلظت زیاد نانورس و حضور نانوذرات TiO_2، موجب تغییر مورفولـوژی پخـش MMT از ورقـه‌ای کامـل در فـیلم دوجزئی PS-5MMT به ورقه‌ای- بین‌لایه‌ای در فیلم‌های سه‌جزئی $PS\text{-}MMT\text{-}TiO_2$ شده است. بروز این پدیده به فروریزش[1] صفحات نانورس روی‌هم و انبوهه‌شدن جزئی[2] آنها در حضور TiO_2 نسبت داده می‌شود. دلیل این امر، تأثیر نیروی تراکمی[3] توده‌های نانوذرات TiO_2 بـر لایـه‌هـای نـانورس مـی‌باشـد. دلیـل قابـل ذکـر دیگـر، وجـود برهمکنش‌های احتمالی بین نانورس و نانوذرات TiO_2 می‌باشد که در نهایت موجب توده و انبوهه‌شدن صفحات MMT شده اسـت. نتـایج مشــابهی توســط Yin و همکــاران (2009) در خصـــوص تولیـــد نانوکامپوزیت PET حاوی مخلوط MMT و TiO_2 -SiO_2 مشـاهده گردید. Qu و همکاران (2009) نیز گزارش مشابهی دربـاره اسـتفاده هم‌زمان نانورس و کربن سیاه در پلیمر لاستیک طبیعی ارائه نموده‌اند. مطابق شکل 1، نانوذرات فلزی TiO_2 به‌خوبی در ماتریس نانوپلیمری پخش‌شده‌اند. با افزایش غلظت TiO_2، تمایل نـانوذرات بـه تجمـع و تـوده‌ای شـدن افـزایش مـی‌یابـد. انـدازه ذرات TiO_2 در فـیلم‌هـای PS-5MMT حاوی 0/5 و درصد 1 TiO_2 به‌ترتیب 133 و 290 nm می‌باشد. با افـزودن 2 درصـد TiO_2 بـه فـیلم PS-5MMT میـزان انبوهه شدن به‌طور شـدیدی بیشـتر شـده و انـدازه ذرات TiO_2 بـه 580nm رسیده است. نتایج مشابهی توسط Deka و Maji (2011) در مورد تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات TiO_2 بر منحنی‌هـای پراش پرتو X زیست‌نانوکامپوزیت پلیمری چوب گزارش شده است.

ویژگی‌های مکانیکی

خصوصیات مکانیکی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد. مهـم‌تـرین پارامترهای مورد نظر در بررسی نتایج آزمون ویژگی‌هـای مکـانیکی، مقاومت و انعطاف‌پـذیری فـیلم‌هـای بسـته‌بنـدی هسـتند. مقاومـت مکانیکی بالا باعث می‌شود که فـیلم در اثـر وارد شـدن تـنش‌هـای مکانیکی زمان حمل ونقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پـارگی و سوراخ‌شدگی نگردد و ضمن ممانعت از نشت محتویات خود به خـارج از بسته، بازدارندگی خود را نسبت به گازها، ترکیبات فرّار و بخـار آب حفظ نماید. انعطاف‌پذیری بالا باعث می‌شود که فـیلم بـدون ایجـاد ترک و شکستگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به‌راحتـی به‌عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد.

نتـایج حاصـل از انجـام آزمـون کشـش بـر روی فـیلم‌هـای زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته حاوی سطوح مختلـف TMM و TiO_2 در شکل 2 ارائه شده اسـت. افـزودن مقـادیر 3 و 5 درصـد نـانورس به‌همراه سطوح مختلـف TiO_2، موجـب افـزایش مقاومـت مکـانیکی فیلم‌ها گردید. برای فیلم‌های $PS\text{-}3MMT\text{-}TiO_2$ با افـزایش مقـدار TiO_2 از صفر تا 1 درصد، UTS به‌طور معنی‌داری از 4/86 تـا MPa 5/76 افزایش و در نمونـه حـاوی 2 درصـد TiO_2، میـزان اسـتحکام کششی به 5/47 MPa کاهش یافت. میزان کرنش تا نقطه شکسـت در فیلم‌های $PS\text{-}3MMT\text{-}TiO_2$، با افزودن 0/5 و 1 درصد TiO_2 از 78/23 به‌ترتیب به 76/19 و 72/39 درصد کاهش یافته اسـت. ایـن کاهش با افزودن 0/5 درصد TiO_2 به فـیلم شـاهد (حـاوی فقـط 3 درصد نانورس) معنی‌دار نبود، ولی تفاوت بین SB فیلم حاوی 1 درصد TiO_2 و فیلم شاهد معنی‌دار بـود. میـزان SB فـیلم حـاوی 0/5 و 1 درصد TiO_2 نیز اختلاف معنی‌داری با هم داشتند. امّا بـا افـزایش 2 درصد TiO_2 به فرمولاسیون تولید فـیلم، بـا تفـاوت معنـی‌داری بـه 59/66 درصد کاهش یافت. نتایج مشـابهی در مـورد تـأثیر مخلـوط نانورس و نانوذرات TiO_2 بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های نشاسته‌ای منتشر نشده است.

ایجاد پیوندهای قوی بین زنجیرهای نشاسته با نانوذرات TiO_2 و لایه‌های پخش‌شده نانورس موجب افزایش استحکام مکانیکی فیلم‌ها می‌گردد. در طول فرآیند تولید محلول تشکیل‌دهنده فیلم و بخصوص در زمان خشک‌کردن فیلم، بین گـروه‌هـای هیدروکسـیل نشاسـته و گروه‌های هیدروکسیل MMT پیوندهای هیـدروژنی تشـکیل و بـین زنجیرهای نشاسته و نانوذرات TiO_2 نیز جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی یا پیوند O-Ti-O ایجاد می‌شود. وجود این پیوندها باعـث افزایش مقاومت مکانیکی فیلم در مقابل پاره شدن می‌گردد. همچنین، در فیلم $PS\text{-}MMT\text{-}TiO_2$ نانوذرات نیز با یکدیگر برهمکنش‌هایی از نوع جاذبـه الکترواسـتاتیکی و هیـدروژنی برقـرار مـی‌نماینـد. نتـایج

1 Collapse
2 Partially aggregation
3 Compressive force effect

طیف‌سنجی فوروسرخ تبدیل فوریه، وجود این پیوندها را در فیلم‌های زیستی نشاسته‌ای حاوی نانورس و TiO_2 نشان داده است (اولیایی و همکاران، 1395). این برهمکنش‌ها بر نحوهٔ پراکنش نانوذرات TiO_2 و مورفولوژی پخش لایه‌های MMT تأثیر می‌گذارد و با ایجاد اثر هم‌افزایی[4] ضمن ایجاد توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات TiO_2 و ممانعت از کلوخه و انبوهه شدن آنها در ماتریس پلیمری باعث پخش بهتر صفحات نانورس و به دنبال آن بهبود خواص مکانیکی فیلم‌ها شده‌اند. بروز اثر هم‌افزایی ناشی از تشکیل زیرمجموعه‌های MMT-TiO_2 و ایجاد یک شبکه بهم‌فشرده حاوی لایه‌های نانورس دوبعدی و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید سه‌بعدی در ماتریس زیست‌نانوکامپوزیت است. با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 به 2 درصد در ساختار فیلم PS-3MMT-TiO_2، به‌دلیل ایجاد انبوهه‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید و به‌وجود آمدن نقاط ضعیف در شبکه میکروساختاری بیوپلیمر، از میزان مقاومت به کشش فیلم کاسته شده است.

نتایج آزمون خواص مکانیکی نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات TiO_2 در فیلم PS-3MMT-TiO_2، میزان کشش‌پذیری فیلم کاهش می‌یابد. این امر نشان‌دهنده اثر ضد نرم‌کنندگی نانورس و نانوذرات TiO_2 وارد شده به ماتریس پلیمری و کاهش میزان نرم‌سازی و انعطاف‌پذیری فیلم نشاسته توسط گلیسرول می‌باشد. در فیلم‌های PS-5MMT-TiO_2، با افزایش محتوی TiO_2 از صفر تا 1 درصد، UTS به‌طور معنی‌داری تغییر ننمود، اما در نمونه حاوی 2 درصد TiO_2، میزان استحکام کششی به‌صورت معنی‌دار به MPa 3/83 کاهش یافت. کرنش تا نقطهٔ شکست این فیلم‌ها، با افزودن 0/5 و 1 و 2 درصد TiO_2 به‌طور معنی‌داری از 71/93 به‌ترتیب به 66/18، 61/72 و 53/30 درصد کاهش پیدا کرده است. مقایسه نتایج آزمون مکانیکی فیلم‌های PS-MMT-TiO_2، حاوی 3 و 5 درصد نانورس و سطوح مختلف TiO_2، نشان داد که با افزایش درصد نانورس مورفولوژی پخش نانوذرات دچار تغییر شده است و خواص مکانیکی فیلم‌های سه‌جزئی دارای 5 درصد نانورس ضعیف‌تر از فیلم‌های دارای 3 درصد نانورس بوده است. به عبارتی می‌توان گفت که اثر هم‌افزایی بین این نانوذرات در محتوی نانورس کمتر از 5 درصد بروز می‌کند. نتایج آزمون اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای، نتایج به‌دست آمده درباره اثر نانوذرات رس و TiO_2 بر خواص مکانیکی را تأیید نموده است (اولیایی و همکاران، 1395).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

به‌منظور ممانعت از تبادل گاز و رطوبت بین محیط و ماده غذایی بسته‌بندی شده، پلیمر مورد استفاده برای بسته‌بندی باید تا حد امکان کمترین نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب را داشته باشد. یکی از مهم‌ترین الزامات در استفاده از زیست‌پلیمرهای طبیعی، به‌عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخارآب به پایین‌ترین مقدار مورد نیاز می‌باشد. انتقال بخارآب از بیوفیلم‌های آب‌دوست مانند نشاسته، به آهنگ جذب (حلالیت) مولکول‌های بخارآب به ماتریس و آهنگ انتشار آن‌ها در ماتریس بیوپلیمر بستگی دارد (Müller *et al.*, 2011). آهنگ جذب به‌سرعت تشکیل حفرات خالی ایجاد شده توسط جنبش‌های تصادفی (براونی) یا گرمایی زنجیرهای پلیمری وابسته است و آهنگ انتشار به انتقال مولکولی، مولکول‌های گاز به حفره خالی مجاور بستگی دارد، بنابراین، نفوذپذیری فیلم پلیمری به اندازه حفرات خالی، میزان جنبش زنجیرهای پلیمر و تعداد و شدت برهمکنش‌های بین زنجیرهای پلیمر با هم و با مولکول‌های گاز بستگی دارد. تمامی این پارامترها به‌ویژگی‌های شیمیایی ذاتی پلیمر و عوامل محیطی مانند دما و فشار وابسته است (غلامی و همکاران، 1392).

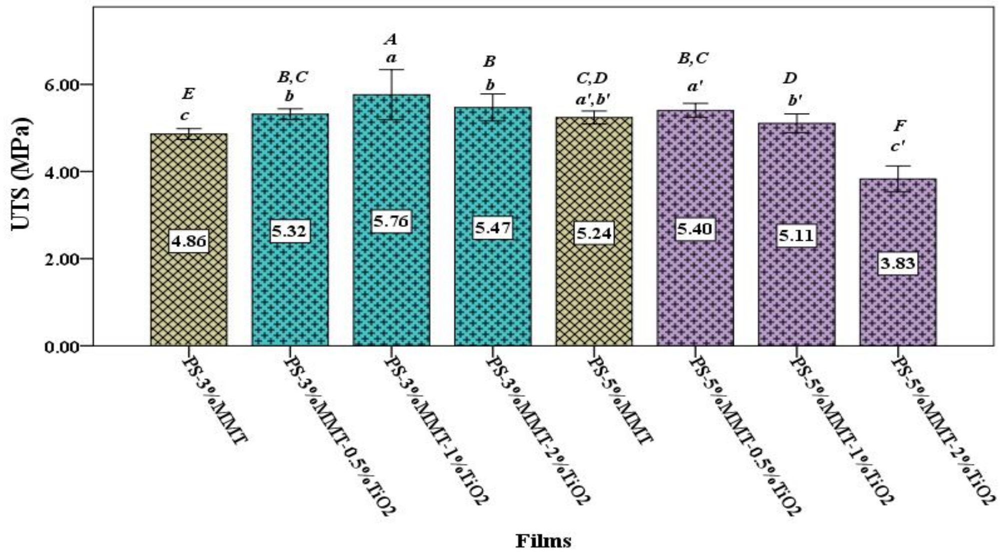
شکل 3 تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات TiO_2 بر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های نشاسته را نشان می‌دهد. با افزایش هم‌زمان نانوذرات MMT و TiO_2، میزان WVP فیلم‌ها به شدت کاهش یافت. WVP فیلم‌های نشاسته‌ای دارای 3 درصد نانورس و 0/5، 1 و 2 درصد نانوذرات TiO_2 به ترتیب $5/22\times10^{-7}$، $3/79\times10^{-7}$ و $3/04\times10^{-7}$ g/m.h.Pa بود که با WVP فیلم نشاسته خالص ($9/89\times10^{-7}$ g/m.h.Pa) و فیلم نشاسته حاوی 2 درصد TiO_2 ($6/48\times10^{-7}$ g/m.h.Pa) تفاوت معنی‌داری داشت.

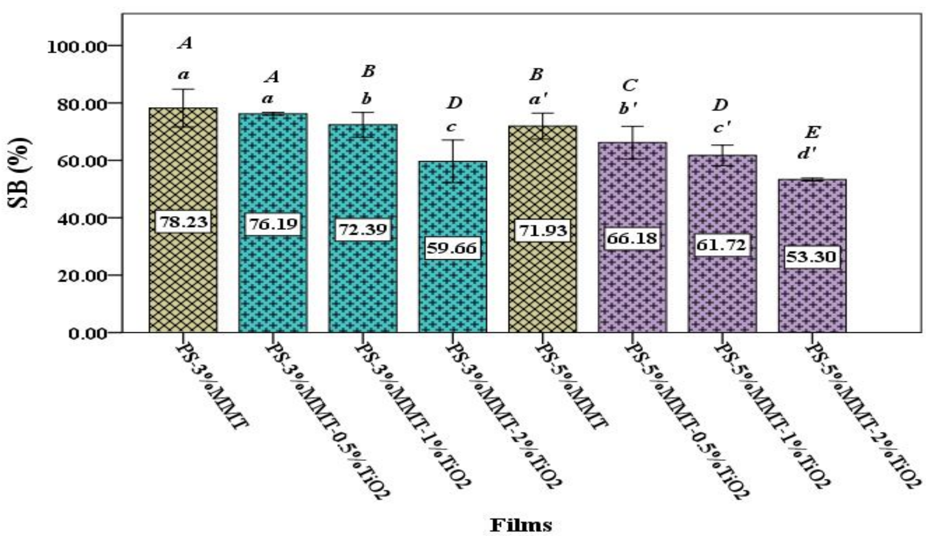
بیوفیلم‌های نشاسته‌ای حاوی 5 درصد نانورس و سطوح 0/5، 1 و 2 درصد TiO_2 به ترتیب دارای نفوذپذیری نسبت به بخار آب $4/62\times10^{-7}$، $4/20\times10^{-7}$ و $3/97\times10^{-7}$ g/m.h.Pa بودند که با WVP فیلم نشاسته خالص و فیلم حاوی 2 درصد TiO_2 به‌تنهایی دارای تفاوت معنی‌داری بود و با WVP زیست‌نانوکامپوزیت حاوی 5 درصد نانورس نیز تفاوت معنی‌داری داشتند. صفحات از هم جدا شده نانورس و نانوذرات TiO_2، ضمن پخش شدن در ماتریس پلیمر با ایجاد ممانعت فضایی و طولانی نمودن مسیرهای عبور گازها، باعث کاهش ضریب انتشار جزء منتشرشونده (بخار آب) خواهند شد. همچنین برهمکنش نانوذرات با زنجیرهای نشاسته موجب کاهش حفرات و فضاهای آزاد موجود در ماتریس و کاهش آب‌دوستی بیوپلیمر و در نتیجه کاهش آهنگ انتقال مولکول‌های بخار آب می‌گردد. نکته قابل توجه در استفاده از این دو نانوذره به‌عنوان پرکننده در تولید نانوکامپوزیت نشاسته‌ای، مشاهده اثر تشدیدکنندگی آنها در بهبود ویژگی بازدارندگی نسبت به بخار آب فیلم حاصل می‌باشد، که احتمالاً به‌دلیل برهمکنش بین صفحات نانورس و TiO_2 و بهبود پخش نانوذرات TiO_2 در ماتریس پلیمر است. همچنین، با توجه به کوچک‌تر بودن نانوذرات TiO_2 نسبت به صفحات نانورس، امکان قرار گرفتن آنها بین لایه‌های نانورس پخش‌شده در پلیمر وجود داشته و همچنین

4 Synergism Effect

موجب انسداد میکروکانال‌ها و نانوکانال‌های احتمالی باقیمانده پس از ورقه‌ای شدن صفحات نانورس می‌گردد.

دیگر دلیل وجود اثر هم‌افزایی نانورس و نانوذرات TiO_2 در کاهش WVP فیلم‌های نشاسته‌ای را می‌توان این‌گونه بیان نمود که مولکول‌های نانورس به‌دلیل داشتن گروه‌های OH دارای خاصیت آب‌دوستی می‌باشند، اما نانوذرات TiO_2 دارای خاصیت آب‌دوستی کمتری هستند، بنابراین با افزودن نانوذرات TiO_2 به محلول تشکیل‌دهنده فیلم نشاسته حاوی لایه‌های ورقه‌ای شده نانورس و قرارگرفتن بخشی از این دو نانوذره در کنار هم و ایجاد برهمکنش هیدروژنی و الکترواستاتیک بین آنها، نانوذرات TiO_2 به‌عنوان یک پوشش آب‌گریز برای صفحات نانورس عمل نموده و با افزایش خاصیت هیدروفوبی لایه‌های نانورس، موجب تشدید افزایش اثر استفاده از مخلوط نانوذرات در بهبود ویژگی‌های بازدارندگی فیلم می‌شوند. در پژوهشی که توسط Tang و همکاران (2009) درباره بررسی تأثیر همزمان نانورس و نانولوله کربنی بر خصوصیات کاربردی بیوفیلم کیتوزان انجام شد، مشاهده گردید که به‌کارگیری توأم دو نانوذره که دارای ابعاد و ساختار فضایی متفاوتی هستند، باعث بروز اثر تشدیدکنندگی نانوذرات در کاهش WVP فیلم می‌گردد. همچنین نتایج مشابهی توسط Bendahou و همکاران (2011) دربارهٔ ایجاد اثر هم‌افزایی نانورس و نانوکریستال‌های سلولز در بهبود ویژگی بازدارندگی زیست‌نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی حاوی این دو نانوذره ارائه شده است.

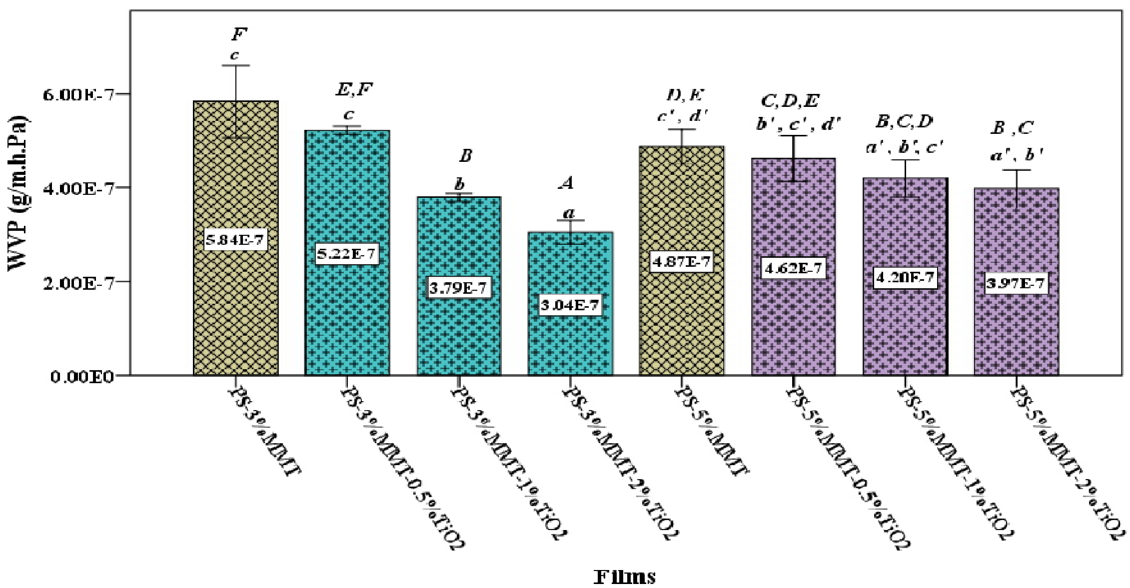




شکل 2- اثر مخلوط MMT و TiO_2 بر استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم‌ها.

* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO_2 و اختلاف معنی‌دار

بین تمام نمونه‌ها است.



شکل 3- تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات MMT و TiO_2 و مخلوط آنها بر میزان WVP فیلم‌های نشاسته نرم‌شده.

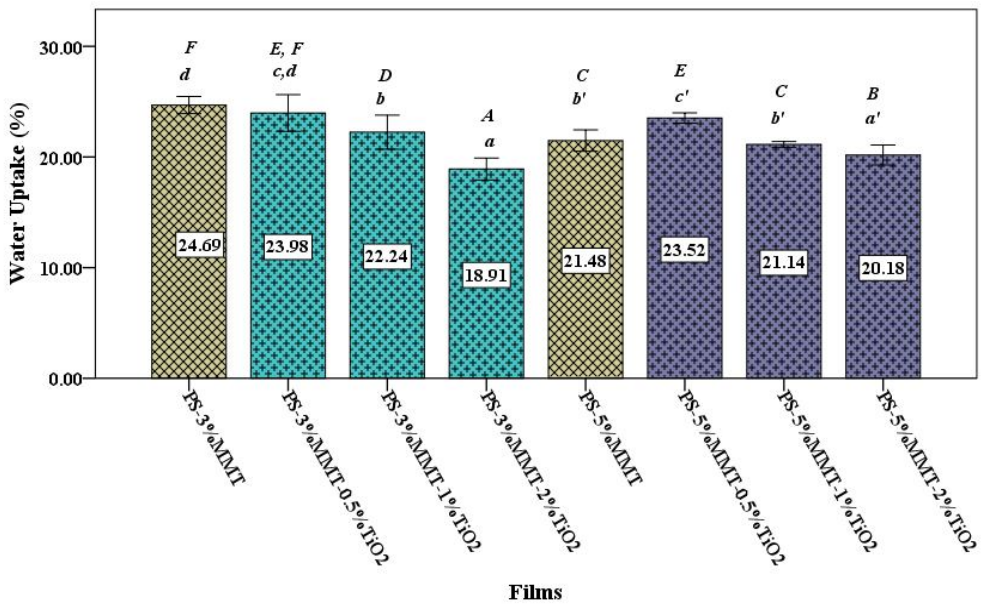
* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO_2 و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

جذب رطوبت

یکی از فاکتورهای مهم در تشخیص کاربرد یک پلیمر، میزان جذب رطوبت آن می‌باشد. ازآنجایی‌که مواد غذایی معمولاً دارای رطوبت بالایی می‌باشند و یا در محیط‌های دارای رطوبت نسبی بالاتر از ماده غذایی نگهداری می‌شوند، توجه به میزان جذب رطوبت ماده پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی امری مهم به‌شمار می‌آید. اگر ماده بسته‌بندی به رطوبت حساسیت زیادی داشته باشد، با قرار گرفتن در محیط دارای رطوبت نسبی بالا، علاوه بر تغییر خواص کاربردی ماده بسته‌بندی، موجب افت کیفیت ماده غذایی و کاهش زمان ماندگاری آن خواهد شد. میزان جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی مقادیر مختلف نانورس و نانوذرات TiO_2 در شکل 4 نشان داده شده است. برقراری پیوند هیدروژنی بین نشاسته و نانورس، سبب کاهش تعداد گروه‌های OH آزاد نشاسته شده و ساختاری فشرده و مستحکم را ایجاد نموده که نفوذ و جذب مولکول‌های آب را به درون این ساختار محدود می‌سازد. مهم‌ترین عوامل مؤثر در جذب رطوبت توسط یک پلیمر به‌ترتیب، درجه آب‌دوستی و درصد وجود فضاهای خالی بین زنجیرهای آن می‌باشد. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی با زنجیرهای نشاسته، موجب کاهش تعداد گروه‌های OH آزاد نشاسته می‌شود، اما به‌دلیل اینکه خود مولکول‌های نانورس نیز دارای عوامل OH می‌باشند، بنابراین تأثیر بسزایی بر کاهش درجه آب‌دوستی نشاسته ندارند. قرار گرفتن لایه‌های نانورس در بین زنجیرهای نشاسته موجب کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرهای بیوپلیمر شده که در این حالت فضایی برای نفوذ و جذب مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند، بنابراین تأثیر نانورس در کاهش میزان جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت، فراتر از ترکیب شیمیایی، به شکل ساختمانی و نحوه قرارگیری لایه‌های آن در بین زنجیرهای بیوپلیمر بستگی دارد. Huang و همکاران (2004) نشان دادند که با افزایش محتوی MMT، از 30-0 درصد میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته از 23-18 درصد کاهش می‌یابد.

با افزایش هم‌زمان نانوذرات MMT و TiO_2، کاهش شدید در میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیتی مشاهده گردید. در فیلم‌های حاوی 3 درصد نانورس، با افزودن 0/5 و 1 درصد TiO_2، به‌ترتیب 2/88 و 9/92 درصد کاهش در میزان جذب بخارآب مشاهده شد. فیلم حاوی 3 درصد نانورس و 2 درصد نانوذره TiO_2، بیشترین کاهش در میزان جذب رطوبت یعنی 23/41 درصد را نشان داد. برای فیلم‌های حاوی 5 درصد نانورس، کاهش در میزان جذب رطوبت با افزودن 1 و 2 درصد TiO_2، به‌ترتیب 1/58 و 6/05 درصد بود اما با افزودن 0/5 درصد TiO_2 میزان جذب رطوبت 9/5 درصد افزایش نشان داد. نانوذرات TiO_2 و گروه‌های هیدروکسیل نانورس پخش‌شده در ماتریس بیوپلیمری با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته پیوند ایجاد

مـی‌کننـد و ضـمن کـاهش تعـداد محـل‌هـای فعـال بـرای جـذب مولکول‌های آب، با ایجاد ممانعت فضایی و کاهش حفرات آزاد بـین زنجیرها موجب کاهش جذب رطوبت زیست‌نانوکامپوزیت تولید شـده می‌گردد. همچنین، همان‌گونه که قـبلاً توضـیح داده شـد، نـانوذرات TiO_2، از طریق پیونـدهای هیـدروژنی و الکترواسـتاتیک یـا فرآینـد تعویض یونی کاتیونی با لایه‌های نانورس اتصال ایجاد نموده و همین امر به پخش یکنواخت نانوذرات و ممانعـت از انبوهـه‌شـدن TiO_2 در نانوکامپوزیت و القای خاصیت آبگریزی نسبی بیشتر به فیلم حاصـل کمک می‌نماید.



شکل 4- تأثیر مقادیر مختلف مخلوط نانوذرات MMT و TiO_2 بر جذب رطوبت فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته.

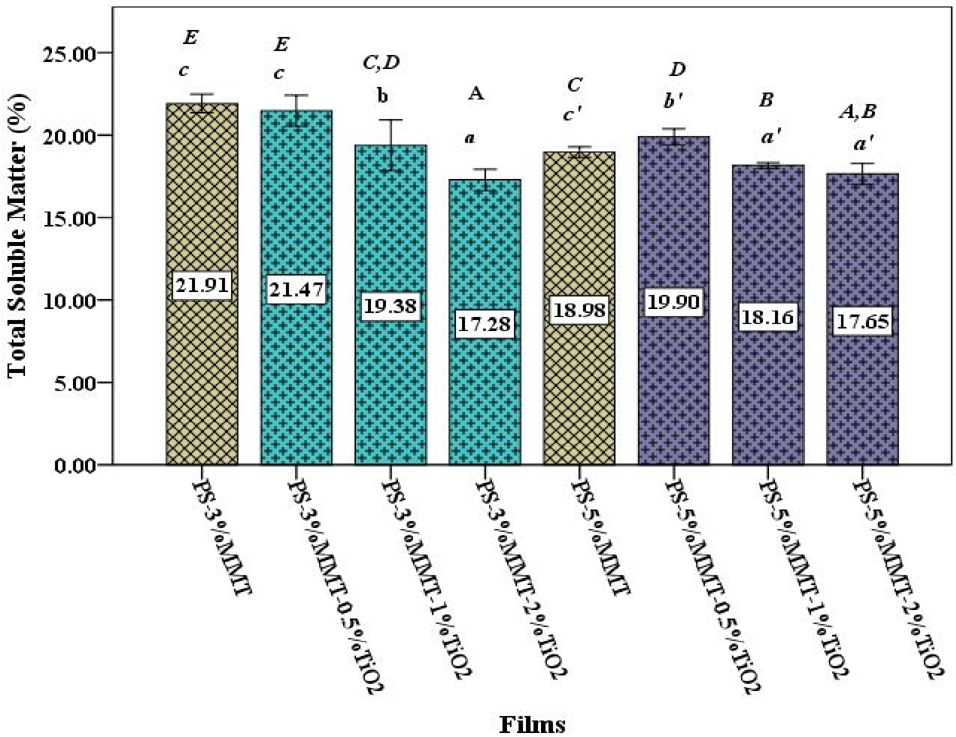
* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO_2 و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

حلالیت در آب

یکی از فاکتورهای کیفی مهم در خصوص مواد مورد اسـتفاده در بسته‌بندی محصولات غـذایی، حلالیـت در آب مـی‌باشـد. پلیمـر یـا بیوپلیمری که برای بسته‌بندی مواد غذایی به‌کار مـی‌رود بایـد دارای کمترین حساسیت نسبت به رطوبت باشد. در غیر این صورت، در زمان انبارداری کـارایی خـود را از دسـت داده و نمـی‌توانـد از بـروز انـواع فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود، جلـوگیری به‌عمل آورد. همانطور که قبلاً اشاره شد، حساسیت نسبت به رطوبت و حلالیت بالاتر نسبت به پلیمرهای سنتزی، یکی از معایـب اصـلی بیوپلیمرها به‌حساب می‌آید. بـه همـین دلیـل، بـه‌منظـور جـایگزینی پلیمرهای سنتزی با مـواد بسـته‌بنـدی تولیـد شـده از بیوپلیمرهـای زیست‌تخریب‌پذیر، بایستی این عیب در آنها تا حد قابل قبـولی رفـع شود.

حلالیت فیلم‌های زیسـت‌نانوکامپوزیـت نشاسـته حـاوی مقـادیر مختلـف نـانورس و نـانوذرات TiO_2 در شـکل 5 آورده شـده اسـت. مشاهده گردید که با افزایش هم‌زمـان نـانوذرات MMT و TiO_2 در فیلم‌ها، حلالیت در آب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی به‌شدت کاهش یافت. در فیلم‌های حاوی 3 درصد نانورس، میزان درصـد کـل مـاده محلول 21/91 درصد بود که با افزودن 0/5 درصد تیتانیوم‌دی‌اکسـید به 21/47 درصد کاهش یافت. بـا افـزایش 1 و 2 درصـد TiO_2 بـه ساختار فیلم زیست‌نانوکامپوزیت، حلالیت به‌ترتیب به 19/38 و 17/28 درصد کاهش یافت. در فیلم‌های حاوی 5 درصد نانورس، میزان درصد کل مـاده محلـول 18/98 درصـد بـود کـه بـا افـزودن 0/5 درصـد تیتانیوم‌دی‌اکسید به 19/90 درصد افزایش یافت، اما با افزایش 1 و 2 درصد TiO_2، به ساختار فیلم زیست‌نانوکامپوزیت، حلالیت به‌ترتیب به 18/16 و 17/65 درصد کاهش یافت. گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های MMT، پیوند هیدروژنی برقرار می‌نماید و مولکول‌های TiO_2 نیز با زنجیرهای نشاسته و همچنین با مولکول‌های MMT، پیوند هیدروژنی و بـرهمکنش الکترواسـتاتیکی برقرار نموده بدین ترتیب باعـث افـزایش بـرهمکنش بـین زنجیرهـا

می‌شود. از طرف دیگر مولکول‌های TiO_2، در محیط آبـی دارای بـار مثبت (Ti^{4+}) می‌باشـند کـه موجـب نفـوذ نـانوذرات TiO_2 بـه‌درون لایه‌های مونت‌موریلونیت (کلوزیت Na^{+}) از طریـق فرآینـد تعـویض یونی کاتیونی می‌گردد، بنابراین، حضور نانورس به پخـش یکنواخـت نانوذرات TiO_2 کمک می‌نماید و اثر هم‌افزایـی آنهـا سـبب افـزایش هرچه بیشتر برهمکنش‌ها و پیوسـتگی مـاتریس بیـوپلیمری شـده و درنتیجه حلالیت ماکرومولکول نشاسته در آب، کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در مورد تـأثیر هـم‌زمـان MMT و TiO_2 بـر روی ویژگـی حلالیت در آب فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته گـزارش نشـده است. Li و همکاران (2011) مشاهده نمودند که با افزودن 1 درصـد TiO_2 به فیلم پروتئین‌های آب پنیر میـزان حلالیـت در آب بـه‌طـور معنی‌داری از 17/14 درصد در فیلم خالص به 15/37 درصد در فـیلم نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد، اما گزارش ارائه شـده توسـط Rhim و همکاران (2006) نشـان داد کـه حضـور نـانوذرات نقـره در سـاختار بیوفیلم‌های کیتوزان، تأثیر معنی‌داری بر ویژگـی حلالیـت در آب آن نداشته است.



شکل 5- تأثیر مقادیر مختلف مخلوط MMT و TiO_2 بر حلالیت در آب فیلم‌های نانوبیوکامپویتی نشاسته.

* حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO_2 و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

آبگریزی سطحی

یکی از آزمون‌های رایج در تعیین میزان قابلیت مرطوب‌شـوندگی سطحی مواد بسته‌بندی، آزمون زاویـه تمـاس قطـره آب اسـت. ایـن آزمون معمولاً برای تخمین میزان مقاومت فیلم در برابر نفوذ آب مایع بکار می‌رود و بیانگر درجه آب‌دوستی یا آبگریزی سطح فیلم می‌باشد (Liu *et al.*, 2008). همچنین، نتـایج ایـن آزمـون، میـزان تحـرک مولکولی در سطوح مشترک فیلم-آب-هوا را نشان می‌دهـد. بررسـی نتایج آزمون زاویه تماس زیست‌نانوکامپوزیت‌های بیوپلیمری با میزان آب‌دوستی بالا جایگزین بسته‌بندی‌های پلاستیکی رایـج، از اهمیـت بـالایی برخـوردار اسـت و یـک روش مناسـب بـرای تعیـین میـزان حساسیت آنها به رطوبت به‌شمار می‌آید (Rhim *et al.*, 2011).

جدول 1 تأثیر افزودن هم‌زمان نانورس و نانوذرات TiO_2 بر میزان زاویه تماس اولیه و ثانویه قطرهٔ آب با سطح فیلم‌های نشاسته را نشان می‌دهد. مشاهده شد که با افزایش مقدار نانورس در ترکیب فیلم زاویه تماس اولیه و ثانویه کاهش و با افزایش میزان حضور نانوذرات TiO_2 زاویه‌های تماس افزایش یافته است. نتایج مشابهی توسـط Cyras و

همکاران (2008) در مورد کاهش زاویه تماس آب و افزایش ویژگی مرطوب‌شوندگی سطحی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی نشاسته در اثر افزایش میزان نانورس گزارش شده است. این رفتار را می‌توان به‌وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) در مولکول‌های نانورس نسبت داد. سدیم مونت‌موریلونیت به‌دلیل داشتن گروه‌های OH، ماده‌ای هیدروفیل بشمار می‌آید. تمایل لایه‌های سیلیکاتی دارای گروه‌های هیدروکسیل به برقراری پیوند با مولکول‌های آب موجب پخش سریع‌تر قطره آب و کاهش زاویه تماس آن با سطح فیلم‌های حاوی نانورس می‌گردد. با در کنار هم قرار دادن نتایج آزمون‌های جذب رطوبت، نفوذپذیری نسبت به بخارآب و آزمون زاویه تماس آب فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی MMT به‌تنهایی مشاهده می‌شود که نتیجه آزمون زاویه تماس با نتایج دو آزمون دیگر تناقض دارد. نانورس درعین‌حال که ماده‌ای هیدروفیل است و باعث افزایش آب‌دوستی سطحی و یا به عبارتی ویژگی مرطوب‌شوندگی ایستای فیلم می‌شود، قادر است بازدارندگی فیلم در برابر نفوذ و عبور رطوبت را افزایش و خاصیت مرطوب‌شوندگی دینامیک را کاهش دهد، بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که مابین ویژگی‌های مرطوب‌شوندگی استاتیک و دینامیک فیلم، لزوماً همبستگی مثبت وجود ندارد. نتیجه‌گیری دیگر اینکه، کاهش مقادیر زاویه تماس و افزایش آب‌دوستی سطحی فیلم در اثر افزایش غلظت نانورس در فیلم، به ماهیت شیمیایی نانورس بستگی دارد، اما کاهش میزان جذب رطوبت و WVP، علاوه بر ماهیت شیمیایی به ساختار مولکولی و شکل فضایی نانورس و همچنین نحوه توزیع آنها در ماتریس بیوپلیمری وابسته است. همچنین، وجود تناقض بین نتایج آزمون‌های میزان جذب رطوبت و WVP با نتایج آزمون زاویه تماس آب، صحت تئوری ایجاد مسیرهای زیگزاگی و پرپیچ‌وخم در کاهش نفوذپذیری نسبت به بخارآب را به اثبات می‌رساند.

جدول 1- زاویه تماس اولیه و ثانویه قطره آب فیلم‌های نشاسته حاوی مخلوط نانورس و TiO_2.*

ترکیب فیلم	زاویه تماس اولیه (θ_1) (درجه)	زاویه تماس ثانویه (θ_2) (درجه)
PS-3%MMT	${}^{B}39/21 \pm 0/89^{b}$	${}^{B,C}27/49 \pm 2/87^{b,c}$
PS-3%MMT-0.5%TiO2	${}^{B}38/57 \pm 1/00^{b}$	${}^{C,D}25/75 \pm 2/47^{c}$
PS-3%MMT-1%TiO2	${}^{A}41/88 \pm 1/29^{a}$	${}^{A,B,C}28/43 \pm 2/72^{a,b,c}$
PS-3%MMT-2%TiO2	${}^{A}44/47 \pm 0/88^{a}$	${}^{A,B}31/51 \pm 2/08^{a,b}$
PS-5%MMT	${}^{C}35/23 \pm 2/37^{b'}$	${}^{F}21/13 \pm 1/93^{c'}$
PS-5%MMT-0.5%TiO2	${}^{B,C}36/67 \pm 2/95^{a',b'}$	${}^{E,F}21/47 \pm 1/77^{b',c'}$
PS-5%MMT-1%TiO2	${}^{B,C}37/42 \pm 2/07^{a',b'}$	${}^{D,E,F}22/68 \pm 2/29^{a',b',c'}$
PS-5%MMT-2%TiO2	${}^{B}39/35 \pm 2/27^{a'}$	${}^{C,D,E}36/66 \pm 2/63^{a',b'}$

*مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد، حروف غیریکسان کوچک و بزرگ در هر ستون به ترتیب نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های حاوی سطح ثابت نانورس و سطوح مختلف TiO_2 و اختلاف معنی‌دار بین تمام نمونه‌ها است.

در زیست‌نانوکامپوزیت نشاسته حاوی 3 درصد نانورس با افزودن 1 درصد نانوذره TiO_2، مقدار زاویه تماس اولیه افزایش معنی‌داری یافته است و زاویه تماس ثانویه نیز به‌طور معنی‌دار از °27/49 به °28/43 افزایش پیدا کرده است. زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم PS-MMT-TiO_2 حاوی 3 درصد نانورس و 2 درصد TiO_2، به‌ترتیب به °44/47 و °31/51 افزایش یافته است که به‌طور معنی‌داری با فیلم دارای 3 درصد نانورس و 2 درصد TiO_2 (48/43 و 36/89 درجه) به‌تنهایی تفاوت دارد، اما با زاویه تماس اولیه و ثانویه فیلم خالص نشاسته (46/34 و 32/5 درجه) تفاوت معنی‌داری ندارد. بروز این رفتار را می‌توان به‌دلیل بالاتر بودن ویژگی آبگریزی نانوذرات TiO_2 نسبت به نانورس عنوان نمود که موجب کاهش و تعدیل تأثیر ماهیت آب‌دوستی نانورس بر ویژگی‌های مرطوب‌شوندگی سطحی زیست‌نانوکامپوزیت شده است. همچنین در فیلم‌های PS/MMT/TiO_2، ممکن است برهمکنش بین این سه جزء باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل در سطح MMT و به‌دنبال آن کاهش تمایل سطح فیلم نسبت به واکنش با مولکول‌های آب شود. اضافه نمودن مقادیر کم نانوذره TiO_2 (0/5 و 1 درصد) به فیلم نشاسته دارای 5 درصد نانورس، بر اندازه زاویه تماس اولیه و ثانویه و به‌عبارتی آب‌دوستی سطحی نانوکامپوزیت تأثیر معنی‌داری ندارد؛ اما افزایش غلظت نانوذره TiO_2 به میزان 2 درصد موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس اولیه و ثانویه به °39/35 و °36/66 می‌گردد. نتایج آزمون‌های جذب رطوبت، WVP و آزمون زاویه تماس آب فیلم‌های حاوی نانوذرات TiO_2 با همدیگر تطابق دارند. نتیجه مشابهی در مورد تأثیر استفاده همزمان TiO_2 و نانورس بر خصوصیات مرطوب‌شوندگی سطحی نشاسته یا بیوپلیمرهای دیگر گزارش نشده است؛ اما Anitha و همکاران (2012)، اثر نانوذرات ZnO بر آب‌دوستی بیوپلیمر استات‌سلولز را مطالعه کردند و نشان دادند که حضور نانوذرات ZnO موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس

اولیه و ثانویه قطره آب در سطح فیلم شده است. آنها گیر افتادن مولکول‌های هوا در زیر قطره آب قرار گرفته در سطح بیوپلیمر را به‌عنوان دلیل کاهش آب‌دوستی سطحی بیان نمودند. در مطالعه‌ای که توسط Rhim و همکاران (2006) انجام شد، گزارش گردید که افزودن 5 درصد نانوذرات نقره به بیوپلیمر کیتوزان موجب افزایش معنی‌دار زاویه تماس قطره آب از $45/6^{\circ}$ به $50/4^{\circ}$ شده است؛ که نشان‌دهنده افزایش آبگریزی سطحی می‌باشد؛ اما نتایج ارائه شده توسط Liu و Huang (2008)، نشان داد که افزایش درصد نانوذرات نقره در ماتریس بیوپلیمری کیتوزان شبکه‌ای شده توسط Genipin موجب کاهش معنی‌دار زاویه تماس آب فیلم به‌دلیل ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین Ag^{+} و کیتوزان و درنتیجه کاهش یکنواختی سطح زیست‌نانوکامپوزیت شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به‌منظور بهبود خواص کاربردی فیلم‌های نشاسته سیب‌زمینی از نانولایه‌های MMT و نانوذرات TiO_2 استفاده و اثر غلظت این نانوپرکننده‌ها بر ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی نسبت به بخار آب و سطحی فیلم‌های نانوکامپوزیتی مطالعه شد. نتایج نشان داد که افزودن هم‌زمان دو نانوماده، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی را بهبود داده است. با افزایش محتوی MMT و TiO_2 میزان جذب رطوبت، حلالیت و نفوذپذیری کاهش یافته است. با وجود این، نانورس آب‌دوستی سطح را افزایش داده است؛ اما TiO_2 موجب افزایش آبگریزی استاتیک فیلم‌ها شده است. دلیل بهبود این ویژگی‌ها، سازگاری نانوذرات با نشاسته، توانایی پخش یکنواخت آنها در ماتریس بیوپلیمری و ایجاد برهمکنش‌های هیدروژنی و الکترواستاتیک بین نانوذرات با هم و با نشاسته می‌باشد. نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد که نحوه پخش غلظت 5 درصد نانورس در حضور نانوذرات TiO_2، از ورقه‌ای کامل به ورقه‌ای- بین‌لایه‌ای تغییر نموده است. بروز این پدیده به فروریزش صفحات نانورس روی‌هم و انبوهه‌شدن جزئی آنها در حضور TiO_2 نسبت داده شد. خصوصیات کاربردی فیلم مانند بازدارندگی، کشش‌پذیری و استحکام کششی به نحوه توزیع نانوذرات بستگی دارد.

منابع

اولیایی، س.ا.، قنبرزاده، ب.، مؤیدی ع.ا.، عبّاسی، ف.، 1395، تأثیر نانوپرکننده‌های دی‌اکسیدتیتانیم و مونت‌موریلونیت بر ویژگی‌های توپوگرافی، حرارتی و نوری فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه نشاسته، مجله علوم و صنایع غذایی ایران [در نوبت چاپ].

غلامی، ر.، دهقان‌نیا، ج.، قنبرزاده، ب.، 1392، مدل‌سازی نفوذپذیری بخار آب و جذب رطوبت در فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- مونت‌موریلونیت (MMT)، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 26، 3، 232-221.

نوشیروانی، ن.، قنبرزاده، ب.، انتظامی، ع.ا.، 1390، مقایسه خواص کششی، نفوذپذیری و رنگی زیست نانوکامپوزیت های بر پایه نشاسته حاوی دو نوع پرکننده: سدیم مونت موریلونیت و نانوبلور سلولز، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 24، 5، 402-391.

Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A. 2010. Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 1, 1-5.

Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D.J., Gopalakrishnan, C. and Natarajan, T.S., 2012. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1065– 1072.

ASTM. 2005. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-05. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: *American Society for Testing and Materials*.

ASTM. 2010. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-10. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: *American Society for testing and Materials*.

Bendahou, A., Kaddami, H., Espuche, E., Gouanve, F. and Dufresne, A. 2011. Synergism Effect of Montmorillonite and Cellulose Whiskers on the Mechanical and Barrier Properties of Natural Rubber Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 1–10.

Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M. and Vazquez, A., 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/ montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.

Deka, B. K. & Maji, T.K., 2011. Effect of TiO2 and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42, 12, 2117–2125.

Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J. and Entezami, A. A. 2012. The Effects of Montmorillonite and Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24, 6, 455-466.

Ghanbarzadeh, B., Almasi H. and Oleyaei, S. A. 2014. A Novel Modified Starch/ Carboxy Methyl Cellulose/ Montmorillonite Bionanocomposite Film: Structural and Physical Properties, *International Journal of Food*

Engineering, 10 (1): 121–130.

Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, S. A. and Almasi H. 2015. Nano-Structured Materials Utilized in Biopolymer based Plastics for Food Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55:1699–1723.

Gholami, R., Dehghannia, J. and Ghanbarzadeh, B. 2013. Modeling Water Vapor Sorption and Permeability in Starch-Montmorillonite Nanocomposite Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 26, 3, 221-232.

Gontard, N., Duchez, C., Cuq, B. and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. Food *Science and Technology*, 29, 39-50.

Huang, M. F., Yu, J. G. & Ma, X. F., 2004. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymers*, 45, 7017-7023.

Kampeerapappun, P., Srikulkit, K., Pentrakoon, D., 2004. Preparation of cassava starch/montmorillonite nanocomposite film. *Journal of Science Research*. 29, 2, 183-197.

Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G. and Leng, X. 2011. Fabrication and characterization of TiO2/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 25, 6, 1-7.

Liu, B. & Huang, T.B., 2008. Nanocomposites of Genipin-Crosslinked Chitosan/Silver Nanoparticles–Structural Reinforcement and Antimicrobial Properties. *Macromolecular Bioscience Journals*, 8, 932–941.

Maksimov, R. D., Lagzdins, A., Lilichenko, N. and Plume, E. 2009. Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Starch/Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 49, 12, 2421-2429.

Müller, C.M.O., Laurindo, J.B. and Yamashita, F. 2011. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products*, 33, 3, 605-610.

Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2012. Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium Montmorilonite and Cellulose Nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24, 5, 391-402.

Oleyaei, S. A., Ghanbarzadeh, B., Moayedi, A. A. and Abbasi, F. 2017. The Effects of TiO2 and Montmorillonite Nanofillers on Structural, Thermal and Optical Properties of Starch based Nanobiocomposite Films. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 12, 5, 678-695.

Qu, L., Huang, G., Zhang, P., Nie, Y. and Weng, G. 2009. Synergistic reinforcement of nanoclay and carbon black in natural rubber. *Polymer International*, 59, 1397–1402.

Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M., & Ng, P.K.W., 2006. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 5814−5822.

Rhim, J.W. 2007. Potential use of biopolymer-based nanocomposite in food packaging applications. *Food science and Biotechnology*, 16(5), 691-709.

Rhim, J.W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 86, 691– 699.

Shan, G., Surampalli, R. Y., Tyagi, R. D. and Zhang, T. C., 2009. Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(3), 249–264.

Tang, C., Chen, N., Zhang, Q., Wang, K., Fu, Q. and Zhang, X. 2009. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 124–131.

Vergnaud, J.M. 1998. Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 267-297.

Yin, M., Li, C., Guan, G., Yuan, X., Zhang, D. & Xiao, Y., 2009. In-Situ Synthesis of Poly (Ethylene Terephthalate) /Clay Nanocomposites Using TiO_2/SiO_2 Sol-Intercalated Montmorillonite as Polycondensation Catalyst. *Polymer Engineering and science*, 1562-1572.

Zhou, J.J., Wang, S.Y. and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO2 Nanoparticles. *Journal of Food Science*, 74, 7, 50-56.

Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. and Hashemi, M. 2014. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO2 nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecule*, 65, 340–345.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 4, Oct- Nov 2017, p. 611-626

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 13، شماره 4، مهر - آبان 1396، ص. 626-611

Characterization of functional properties of starch based nanobiocomposite films containing montmorillonite and titanium dioxide

S. A. Oleyaei [1,2], B. Ghanbarzadeh[3*], A. A. Moayedi[4], P. Poursani[2], S. F. Mousavi Baygi[2], M. R. BakhshAmin[5]

Received: 2015.12.10
Accepted: 2016.04.23

Introduction: Biopolymers are a class of polymer, which are disintegrated by an enzymatic or bio-path and the products disseminated to the surroundings do not induce negative effects. Nowadays, non-degradable polymers are quid pro quo with biodegradable ones particularly in agricultural applications, environmental and food industry use. Starch is an example of natural biopolymers, biocompatible, which is completely biodegradable in environment. It has been considered as one of the best candidates for oil based polymer substitution due to its low cost, availability and processbility. The main disadvantages of starch based polymers are their high hydrophilic nature therefore; they have poor mechanical properties and are permeable to water vapor. However, these aspects could be considerably reclaimed by shuffling it with nanodimension materials such as itanium dioxide (TiO_2) and Montmorillonite (MMT). The main reason for this improvement in comparison with conventional composites is the large surface area of these nanomaterials which results in high interactions between the nanofillers and starch. The functional behaviors of nanocomposite films have been depended to the compatibility and degree of nanoparticles dispersion in the biopolymer matrix. TiO_2 is a 3D nanosphere has been perused widely because it is inexpensive, chemical inert and, has a high refractive index with visible and UV shielding potential. MMT as a 1D, platelet is the most commonly used layered silicates. The investigation of biodegradable films containing two different nanofillers simultaneously has been rarely done. TiO_2 and MMT as two different inorganic nanofillers have different physical and chemical structures, so simultaneously use of TiO_2 and MMT clearly had a new effect on the nanoparticle distribution and functional properties of starch films. The aim of this study was investigate the synergistic or antagonistic effect of combination of TiO_2 nanoparticles and MMT platelets on the functional properties such as surface hydrophobicity, water vapor permeability (WVP), moisture uptake (MU), Water Solubility (WS) and mechanical properties of plasticized starch-MMT-TiO_2 nanocomposites.

Materials and methods: 100 ml of potato starch solution with a concentration of 4% (w/v) was prepared by dispersion of starch in distilled water. It was gelatinized at 80 ºC for 15 min. Different amount of TiO_2 (0.5, 1 and 2% w/w starch) and MMT (3 and 5% w/w starch) were dissolved in distilled water and added to the gelatinized starch after treatment with ultrasound for 30 min. Glycerol with concentration of 50% (w/w starch) was added to the starch-nanofillers filmogenic solution. Bionanocomposite plasticized starch (PS) films were produced by casting and were dried in an oven at 45 °C for 15 hours. The X-Ray diffraction (XRD) measurements were performed for MMT and TiO_2 powder and starch-MMT and –TiO_2 nanocomposite films. The methodology of WVP measurements was based on the ASTM E96-05 (ASTM, 2005). Mechanical properties of the films were determined according to ASTM standard method D882-10 (ASTM, 2010). With some modifications, the methods described by Tunc et al., (2007) and Rhim et al., (2006) were used to determine MU and WS, respectively. Water contact angle (WCA) measurements were performed by the sessile drop procedure. The statistical analyses on a completely randomized design and were carried out using analysis of variance (ANOVA). Duncan's multiple range test ($p < 0.05$) was used to detect differences among the mean values of the functional properties.

1. Agricultural Engineering Research Department, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran
2. Ph.D student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
3. Professor of Food Chemistry, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz.
4. Assistant Professor, Seed and Plant Improvement Institute, Crop Science Department, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Mashhad, Iran
5. Quality control manager, Tamata Agro-industry group, Khoshab Khorasan Tomato Paste Factory.
(*Corresponding Author Email: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir)

Results and discussion: XRD demonstrated the change of MMT layers dispersion pattern from exfoliation in binary PS-5%MMT films to exfoliation-intercalation in ternary PS-5MMT-TiO_2 films. These results showed that TiO_2 agglomerates are formed in the starch matrix with MMT level more than 3% wt. This could be due to the interaction between starch and MMT tends to be more favorable than TiO_2. Good dispersion of TiO_2, high miscibility of with clay, and continuous phase can be obtained when the content of MMT discs is low. Due to the strong interfacial interaction between the starch and MMT, the tensile strength (TS) increased considerably from4.86 to 5.24 MPa, while the elongation at break (EB) decreased significantly from 78.23 to 71.93%, As the MMT concentration varied from 3 to 5%. The TS of nanocomposite films were further improved after the incorporation of TiO_2. Suitable dispersal of TiO_2, and creation of new interactions in the PS-MMT network, causes to increase the tensile strength of nanocomposites. The TS and EB values of PS-3MMT-1TiO_2 nanocomposite film was higher than that of the other films. This is indicative of a synergistic effect between TiO_2 and MMT which increases the tensile strength and does not decrease the EB. In the PS-5% MMT films, both mechanical characteristics were reduced. WVP shows more evidences of synergistic effect of combination of 1D MMT and 3D TiO_2 on starch films. WVP reduction by MMT has been attributed to tortuous pathway which created by clay layers in the starch matrix. MMT platelets are water vapor impermeable, thus exfoliation of MMT reduce the voids in starch matrix. The PS-3MMT-2TiO_2 nanocomposite showed the lowest WVP as compared to other PS films. WVP was reduced significantly from 5.84×10^{-7} g/m.h.Pa in the PS-3%MMT binary film to 3.04×10^{-7} g/m.h.Pa in the PS-3%MMT-2%TiO_2 ternary film. TiO_2 have low water solubility and hydrophobicity compared with starch and MMT. Thus, significant decrement of WVP in the prophase of TiO_2 connoted that TiO_2 was obstructing the nano- and micro-pathways in the PS films network. With addition of MMT and TiO_2 content the water solubility and moisture absorption were reduced significantly. Results of water contact angle test confirmed the results of moisture absorption, solubility in water and water vapor permeability and showed that the addition of TiO_2 increased the surface hydrophobicity of starch-MMT films as with addition of 2% titanium dioxide in PS-3% MMT and PS-5% MMT films, the contact angle after 60 seconds increased 4 and 15 degree respectively. As a result, 1% wt TiO_2 nanoparticles (FDA maximum allowable) can be regarded as the optimum concentration and the developed starch based nanocomposite films can enable undertaking applications as appropriate candidates in food packaging systems.

Key words: Packaging, Solubility, Hydrophobicity, Mechanical Properties, Permeability.